

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

EP 1 036 823 A1



(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
20.09.2000 Patentblatt 2000/38

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: C09B 43/16, C09D 11/02  
// D06P5/00, D21H21/28,  
G03G9/09, C09D5/03

(21) Anmeldenummer: 00104746.3

(22) Anmeldetag: 04.03.2000

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

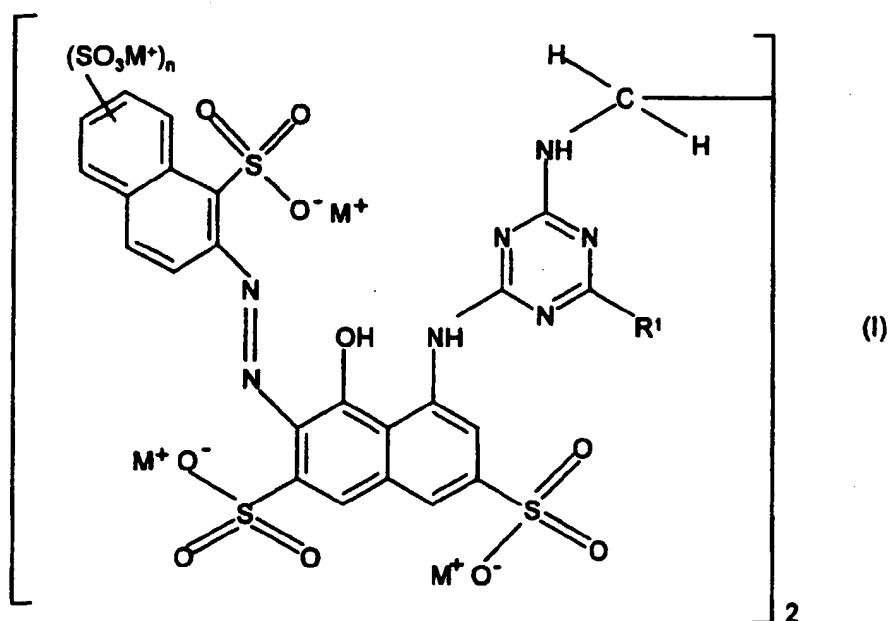
(30) Priorität: 16.03.1999 DE 19911536

(71) Anmelder: Clariant GmbH  
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:  
• Bauer, Wolfgang, Dr.  
63477 Maintal (DE)  
• Geisenberger, Josef, Dr.  
65843 Sulzbach (DE)  
• Menzel, Heldorf  
65812 Bad Soden (DE)  
• Pedrazzi, Reinhard, Dr.  
4123 Allschwill (CH)

### (54) Rote Säurefarbstoffe für den Tintenstrahldruck und Papiereinfärbung

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft wasserlösliche Säurefarbstoffe der allgemeinen Formel (I)



worin

R<sup>1</sup>

für die Reste A-X-COOM, A-X-SO<sub>3</sub>M, OR<sup>4</sup> oder NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup>,

A

für NR<sup>7</sup> oder S,

X

für ggf. durch Hydroxy, Carboxy oder Amino substituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>)-Alkylen oder Arylen;

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup>

unabhängig voneinander für Wasserstoff, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl oder für substituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl;

R<sup>7</sup>

für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;

M

für ein Kation und

n

für die Zahl 0 oder 1

**EP 1 036 823 A1**

stehen. Die Säurefarbstoffe eignen sich zum Bedrucken von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien für Aufzeichnungsflüssigkeiten, insbesondere für das Tintenstrahl- oder Ink-Jet-Verfahren und für die Papiermassefärbung.

## Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind wasserlösliche Säure-Farbstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien sowie Aufzeichnungsflüssigkeiten, insbesondere für das Tintenstrahl- oder Ink-Jet-Verfahren, und Flüssigkeinstellungen für die Papiermassefärbung, welche die erfindungsgemäßen Farbstoffe enthalten.

[0002] Beim Tintenstrahl- oder Ink-Jet-Verfahren handelt es sich um ein berührungsloses Druckverfahren, bei dem Tropfchen der Aufzeichnungsflüssigkeit aus einer oder mehreren Düsen auf das zu bedruckende Substrat gelenkt werden. Um Drucke hoher Schärfe und guter Auflösung zu erhalten, müssen die Aufzeichnungsflüssigkeiten sowie die darin enthaltenen Farbstoffe hohen Anforderungen genügen, insbesondere im Hinblick auf Reinheit, Partikelfreiheit, Löslichkeit, Lagerstabilität, Viskosität, Oberflächenspannung und Leitfähigkeit. Insbesondere werden sehr hohe Anforderungen an die Farbstärke, Farbton, Brillanz und Echtheitseigenschaften, wie beispielsweise Lichtechntheit, Wasserechtheit und Reibechtheit gestellt. Eine hohe Lichtechntheit ist insbesondere von großer Bedeutung für Ink-Jet-Anwendungen in Außenbereichen und bei der Herstellung von Ink-Jet-Drucken mit photographischer Qualität. Um diese Eigenschaften zu erfüllen, werden teilweise Mischungen verschiedener Farbstoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften verwendet. Dies ist z.B. beschrieben in EP 0 825 233 A2 und US 5 188 664.

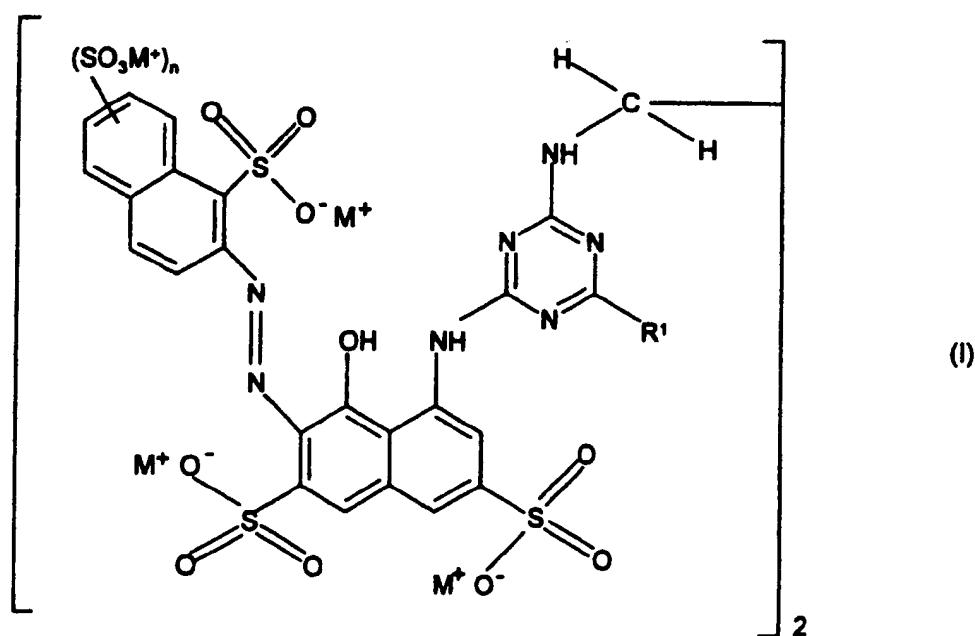
[0003] Die Entwicklung von wasserlöslichen Magenta-Farbstoffen, welche die gewünschten Kombination von Farbton, hoher Brillanz und Farbstärke, hoher Lichtechntheit und guter Wasserechtheit aufweisen, hat sich bisher als sehr schwierig erwiesen (s. beispielsweise P. Gregory, High-Technology Applications of Organic Colorants, Plenum Press, New York (1991), S. 197 - 201).

[0004] Wasserlösliche Reaktivfarbstoffe, welche zum Färben oder Bedrucken von Baumwollfasern eingesetzt werden können, sind bekannt. Außerdem können diese Farbstoffe auch zum Herstellen von Ink-Jet-Tinten für den Ink-Jet-Druck verwendet werden (Surface Coatings International 77, 36 - 41 (1994)). Die bekannten Reaktivfarbstoffe weisen jedoch Nachteile bei der Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten für das Ink-Jet-Verfahren auf, insbesondere im Hinblick auf die Lagerstabilität von Tinten und Aufzeichnungsflüssigkeiten und Lichtechntheit der erhaltenen Drucke.

[0005] Es besteht somit ein Bedarf an wasserlöslichen Farbstoffen, welche den bereits bekannten Magenta-Farbstoffen insbesondere im Farbton, in der Lagerstabilität der Tinten und Wasserechtheit überlegen sind und gleichzeitig die weiteren für den Ink-Jet-Bereich geforderten Eigenschaften aufweisen.

[0006] Überraschenderweise wurde gefunden, daß die gestellten Anforderungen von nachstehend definierten, wasserlöslichen Säurefarbstoffen erfüllt werden.

[0007] Die vorliegende Erfindung betrifft Säurefarbstoffe der Formel (I)



55

worin

$R^1$  für die Reste  $A-X-COOM$ ,  $A-X-SO_3M$ ,  $OR^4$  oder  $NR^5R^6$ ,

A	für NR <sup>7</sup> oder S,
X	für einen geradkettigen oder verzweigten (C <sub>1</sub> -C <sub>16</sub> )-Alkylen-Rest, für einen geradkettigen oder verzweigten, durch Hydroxy, Carboxy oder Amino substituierten (C <sub>1</sub> -C <sub>16</sub> )-Alkylenrest, einen Arylenrest oder einen durch Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituierten Arylen-Rest;
R <sup>4</sup> , R <sup>5</sup> und R <sup>6</sup>	unabhängig voneinander für Wasserstoff, (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkyl oder für (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkyl, das durch einen oder mehrere, z.B. 2, 3 oder 4, Hydroxy-, 2-Hydroxyethoxy-, (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )-Alkoxy- oder Amino-Gruppen substituiert ist,
R <sup>7</sup>	für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl;
M	für ein einwertiges Kation oder ein Äquivalent eines mehrwertigen Kations und
n	für die Zahl 0 oder 1 stehen.

[0008] Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), worin X für einen geradkettigen oder verzweigten ( $C_1$ - $C_6$ )-Alkylenrest, einen geradkettigen oder verzweigten, durch Hydroxy, Carboxy oder Amino substituierten ( $C_1$ - $C_6$ )-Alkylenrest, einen Phenylrest oder einen durch Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituierten Phenylrest steht. Besonders bevorzugt steht X für einen ( $C_1$ - $C_4$ )-Alkylen- oder Phenylrest. X bedeutet beispielsweise Methylen, Ethylen, Ethan-1,1-diyl, Propan-1,1-diyl, 1,2-Propylen, 1,3-Propylen, 1,6-Hexylen, 2-Methylpropan-1,1-diyl, 3-Methylbutan-1,1-diyl, 2-Methylbutan-1,1-diyl, 2-Hydroxyethan-1,1-diyl, Propansäure-3,3-diyl, Butansäure-4,4-diyl, 5-Aminopentan-1,1-diyl, 3-Aminopropan-1,1-diyl oder 4-Aminobutan-1,1-diyl.

**[0009]**  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  bedeuten beispielsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, wobei Wasserstoff, Hydroxyethyl und Hydroxypropyl bevorzugt sind.

[0010] R<sup>7</sup> bedeutet vorzugsweise Wasserstoff.  
 [0011] M steht bevorzugt für Wasserstoff, ein Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Ammonium-Ion der Formel (II)

$$R^8 R^9 R^{10} R^{11} N^+ \quad (II)$$

in der R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl oder durch eine oder mehrere z.B. 2, 3 oder 4, Hydroxy- oder 2-Hydroxyethoxy-Gruppen substituiertes (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-Alkyl bedeuten.

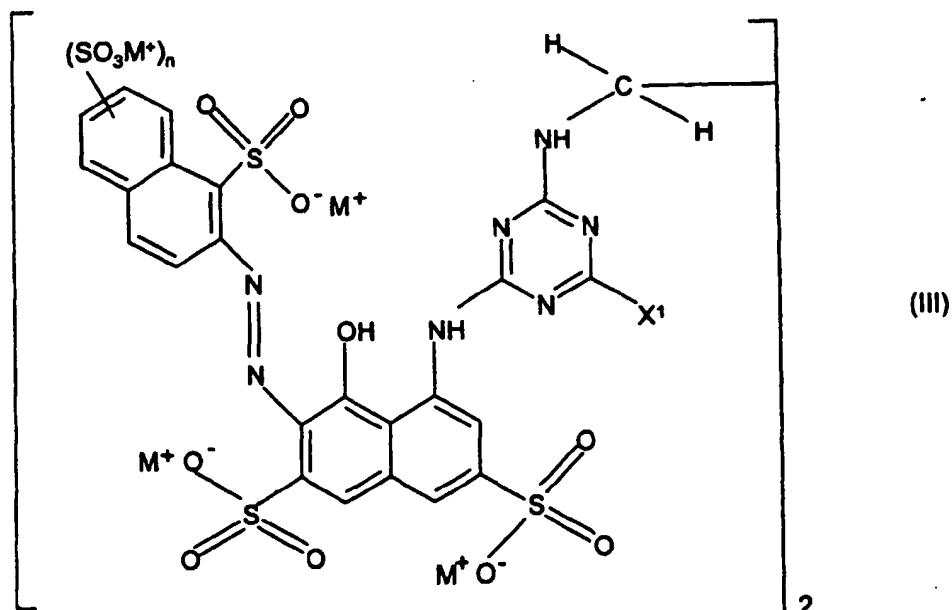
M steht darüberhinaus bevorzugt für eine Mischung der genannten Kationen.

[00012] In bevorzugten wasserlöslichen Säure-Farbstoffen der Formel (I) steht der Rest R<sup>1</sup> für A

In besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Farbstoffen der Formel (I) steht  $R^1$  für  $A\text{-}X\text{-}SO_3M$ .  
 Die Gruppe  $A$  kann z.B. eine Carboxylgruppe sein, welche durch eine oder mehrere Substituenten, z.B. durch  $Cl$ ,  $Br$ ,  $CH_3$  usw. ersetzt ist. Die Gruppe  $X$  kann z.B. eine Sulfatgruppe sein, welche durch eine oder mehrere Substituenten, z.B. durch  $Cl$ ,  $Br$ ,  $CH_3$  usw. ersetzt ist. Durch die Gruppe  $M$  ist die Farbstoffgruppe mit dem Rest des Moleküls verbunden.

[0013] Die erfundungsgemäßen Säure-Farbstoffe der Formel (I) können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man den Reaktiv-Farbstoff der allgemeinen Formel (III)

35 das man den Reaktivitätsabstand der angewandten Farbe (m)



worin M und n die bereits genannte Bedeutung besitzt und X<sup>1</sup> einem Halogenatom, bevorzugt einem Chloratom oder Bromatom entspricht, mit einer oder mehreren, z.B. 1, 2 oder 3, Verbindungen der Formel (IV), (V), (VI) und/ oder (VII)

5	H-A-X-COOM	H-A-X-SO <sub>3</sub> M	H-O-R <sup>4</sup>	H-NR <sup>5</sup> R <sup>6</sup>
	(IV)	(V)	(VI)	(VII)

10 umsetzt.  
 Die Umsetzungen werden normalerweise im wässrigen Medium bei pH-Werten von 3 bis 14, bevorzugt pH 7,5 bis 12, und Temperaturen von 10°C bis 100°C, bevorzugt 40 bis 80°C, durchgeführt. Pro Rest X<sub>1</sub> werden die Verbindungen der Formel (IV) - (VII) zweckmäßig in einer 1 bis 2,5 molaren Menge eingesetzt.

15 [0014] Die Verbindungen der Formel (III) können in an sich bekannter Weise, wie z.B. in EP-A-0 755 985, EP-A-0 832 940 oder DE-A-196 07 851 beschrieben, hergestellt werden.

[0015] Als Carbonsäuren der allgemeinen Formel (IV) können beispielsweise eingesetzt werden: Glycin, N-Methylglycin, 2-Aminopropionsäure, 3-Aminopropionsäure, 2-Aminobuttersäure, 3-Aminobuttersäure, 6-Aminohexancarbonsäure, Valin, Leucin, Isoleucin, Serin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Lysin, 1,3-Diaminobuttersäure, 1,4-Diaminopentancarbonsäure, 2-Aminobenzolcarbonsäure, 3-Aminobenzolcarbonsäure, 4-Aminobenzolcarbonsäure, 5-Aminobenzol-1,3-dicarbonsäure, Thioglykolsäure, 3-Mercaptopropancarbonsäure.

[0016] Als Sulfonsäuren der allgemeinen Formel (V) eignen sich beispielsweise: Aminomethansulfonsäure, Taurin, 2-Aminopropansulfonsäure, 3-Aminopropansulfonsäure, 2-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Aminobenzolsulfonsäure, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 3-Mercaptopropansulfonsäure und 4-Aminobenzol-1,3-disulfonsäure.

20 [0017] Als Hydroxyl-Verbindungen der Formel (VI) können beispielsweise Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Glykol, Propylenglykol, Glykol-monomethylether, Glykol-monoethylether und Glykol-monobutylether eingesetzt werden.

[0018] Als Amine der Formel (VII) kommen beispielsweise Ammoniak, Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Hexylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, 2-Aminopropanol, 3-Aminopropanol, Di-propylamin, N-Methylethanol, 3-Dimethylaminopropylamin und 3-Diethylaminopropylamin in Betracht.

25 [0019] Die erfindungsgemäßen Säure-Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) können aus den zunächst erhaltenen, bevorzugt wässrigen Reaktionsgemischen durch übliche Aufarbeitungsmethoden, beispielsweise durch Aussalzen, Filtern oder durch Sprühtrocknung, gegebenenfalls nach teilweiser oder vollständiger Entsalzung mittels Membranfiltration, isoliert werden. Es kann jedoch auch auf eine Isolierung verzichtet werden und die erfindungsgemäße Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) enthaltende Reaktionsmischung durch Zusatz von organischen und/oder anorganischen Basen und/oder Feuchthaltemitteln und gegebenenfalls nach teilweiser oder vollständiger Entsalzung mittels Membranfiltration direkt in konzentrierte Farbstoff-Lösungen übergeführt werden.

30 [0020] Als anorganische Basen kommen beispielsweise Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat, Natriumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat und Ammoniak in Betracht. Geeignete organische Basen sind beispielsweise Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, 2-Aminopropanol, 3-Aminopropanol, Dipropanolamin, Tripropanolamin, N-Methylaminoethanol, N,N-Dimethylaminoethanol, N-Phenylaminoethanol, Ethylendiamin, Tetramethylethylendiamin, Tetramethylpropylendiamin, Tetramethylhexylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin und Polyethylenimin.

35 [0021] Feuchthaltemittel sind beispielsweise Formamid, Harnstoff, Tetramethylharnstoff, ε-Caprolactam, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Butylglykol, Methylcellosolve, Glycerin, N-Methylpyrrolidon, 1,3-Diethyl-2-imidazolidinon, Natrium-Xylolsulfonat, Natrium-Cumolsulfonat und Natrium-Butylmonoglykolsulfat.

[0022] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung von wasserlöslichen Säure-Farbstoffen der allgemeinen Formel (I) zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen Fasermaterialien, insbesondere zur Aufzeichnung von Schrift und Bildern auf verschiedenen Aufzeichnungsmedien, sowie zum Färben von Papier oder Zellstoffen in der Masse.

40 [0023] Beispielsweise sind die erfindungsgemäßen Säure-Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie z.B. Einkomponenten- und Zweikomponentenpulvertonern, Magnettonern, Flüssigtonern, Polymerisationstonern sowie weiteren Spezialtonern. Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzelne oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließmittel, enthalten können oder im Nachhinein zugesetzt bekommen können.

45 [0024] Des Weiteren sind die erfindungsgemäßen Säurefarbstoffe geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlak-

ken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühten Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethane- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazolin und Dicarbonsäuren.

5 [0025] Außerdem sind die erfindungsgemäßen Säurefarbstoffe geeignet, als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die additive wie für die subtraktive Farberzeugung (Lit.: P. Gregory „Topics in Applied Chemistry: High Technology Applications of Organic Colorants“ Plenum Press, New York 1991, Seite 15-25).

10 [0026] Die erfindungsgemäßen Farbstoffe eignen sich insbesondere zur Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten, insbesondere von Tinten auf wässriger und nichtwässriger Basis für das Tintenstrahl - oder Ink - Jet - Druckverfahren, sowie für solche Tinten, die nach dem Hot-melt Verfahren arbeiten bzw. auf Mikroemulsionen basieren, aber auch für sonstige Druck-, Vervielfältigungs-, Markierungs-, Schreib-, Zeichen-, Stempel- oder Registrierverfahren. Dabei werden rote Druckbilder von ausgezeichneter Qualität erhalten, die sich durch eine sehr gute Brillanz und Druckschärfe sowie durch eine gute Lichtechnik, Abriebfestigkeit und Wasserechtheit auszeichnen.

15 [0027] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Aufzeichnungsflüssigkeiten, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie eine oder mehrere der wasserlöslichen Säurefarbstoffe der Formel (I), ggf. zusammen mit anderen wasserlöslichen Farbstoffen zum Nuancieren, enthalten. Die genaue Zusammensetzung der Aufzeichnungsflüssigkeit muß dem beabsichtigten Verwendungszweck angepaßt werden.

20 [0028] Die fertigen Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-% (trocken gerechnet) eines oder mehrerer, z.B. 2, 3 oder 4, Farbstoffe der allgemeinen Formel (I), 0 bis 99 Gew.-% Wasser und 25 0,5 bis 99,5 Gew.-% Lösungsmittel und/ oder Feuchthaltemittel. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die fertigen Aufzeichnungsflüssigkeiten 0,5 bis 15 Gew.% Farbstoff, 35 bis 75 Gew.-% Wasser und 10 bis 50 Gew.-% Lösungsmittel und/ oder Feuchthaltemittel, in einer anderen bevorzugten Ausführungsform 0,5 bis 15 Gew.% Farbstoffe, 0 bis 20 Gew.-% Wasser und 70 bis 99,5 Gew.-% Lösungsmittel und/oder Feuchthaltemittel. Die fertigen Aufzeichnungsflüssigkeiten können noch weitere, nachstehend erwähnte Zusätze enthalten.

30 [0029] Zur Herstellung der Aufzeichnungsflüssigkeiten benutztes Wasser wird vorzugsweise in Form von destilliertem oder entsalztem Wasser eingesetzt. Bei den in den Aufzeichnungsflüssigkeiten enthaltenen Lösungsmitteln und/ oder Feuchthaltemitteln kann es sich um ein organisches Lösungsmittel oder um ein Gemisch derartiger Lösungsmittel handeln, wobei mit Wasser mischbare Lösungsmittel bevorzugt sind. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise ein- oder mehrwertige Alkohole, deren Ether und Ester, z. B. Alkanole, insbesondere mit 1 bis 4 C-Atomen, wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol; zwei - oder dreiwertige Alkohole, insbesondere mit 2 bis 6 C-Atomen, z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,2,6-Hexantriol, Glycerin, Diethyleneglykol, Dipropylenglykol, Triethyleneglykol, Polyethyleneglykol, Tripropylenglykol, Polypropylenglykol; niedere Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykol-mono-methyl-, -ethyl- oder -butyl-ether, Triethylenglykol-mono-methyl- oder -ethyl-ether; Ketone und Ketonalkohole wie z. B. Aceton, Methylethyketon, Diethylketon, Methylisobutylketon, Methylpentylketon, Cyclopantan, Cyclohexanon, Diacetonalkohol; Amide, wie z. B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon; ferner Harnstoff, Tetramethylharnstoff, Thiodiglykol.

35 [0029] Weiter können die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten noch übliche Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise Konservierungsmittel, kationische, anionische oder nichtionogene oberflächenaktive Substanzen (Tenside und Netzmittel), sowie Mittel zur Regulierung der Viskosität, z.B. Polyvinylalkohol, Cellulosederivate, oder wasserlösliche natürliche oder künstliche Harze als Filmbildner bzw. Bindemittel zur Erhöhung der Haft- und Abriebfestigkeit.

40 [0030] Amine, wie z. B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, Diisopropylamin dienen hauptsächlich zur Erhöhung des pH-Wertes der Aufzeichnungsflüssigkeit. Sie sind normalerweise zu 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% in der Aufzeichnungsflüssigkeit vorhanden.

45 [0031] Den Aufzeichnungsflüssigkeiten für das Ink-Jet-Druckverfahren können je nach Ausführungsform dieses Druckverfahrens, z. B. als Continuous-Jet-, Intermittent-Jet-, Impuls-Jet- oder Compound-Jet-Verfahren, noch weitere Additive, z. B. zur Pufferung des pH-Wertes, zur Einstellung der elektrischen Leitfähigkeit, der spezifischen Wärme, des thermischen Expansionskoeffizienten und der Leitfähigkeit, zugesetzt werden.

50 [0032] Bei der Lagerung erfindungsgemäßer Aufzeichnungsflüssigkeiten tritt keine Abscheidung von Niederschlägen auf, welche zu unscharfen Druckbildern oder zur Verstopfung von Düsen führt.

55 [0033] Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten liegen hinsichtlich Viskosität und Oberflächenspannung in den für Ink-Jet-Verfahren geeigneten Bereichen. Sie liefern Druckbilder hoher optischer Dichte mit ausgezeichneter Lichtechnik, Wasserechtheit, Abriebfestigkeit und Auflösung.

[0033] Bei den Gehaltsangaben der folgenden Beispiele handelt es sich um Gewichtsprozente.

## Beispiel 1

[0034] 30 g des Farbstoffs der folgenden Formel

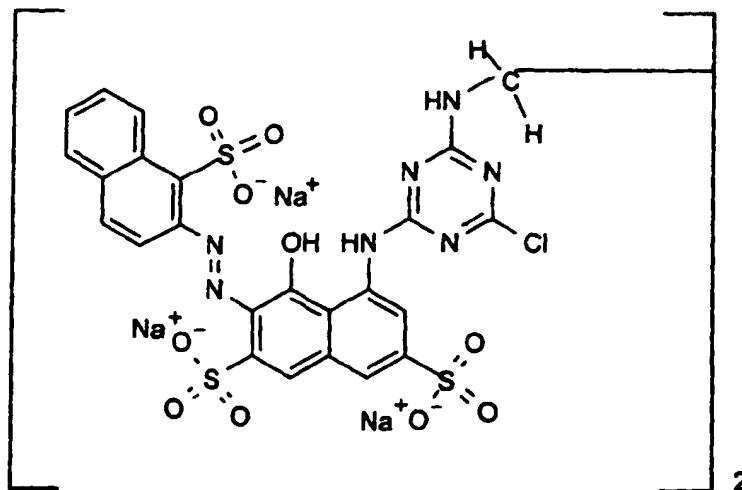
5

10

15

20

2



25 werden in 300 ml Wasser eingetragen und bei 20 °C mit einer Lösung von 3,8 g Taurin in 10 ml Wasser versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 60°C erwärmt und durch Zugabe von 4,5 ml einer 10 molaren NaOH-Lösung der pH-Wert bei 9,0 gehalten.

[0035] Zur Vervollständigung der Reaktion röhrt man 2 Stunden bei 95°C nach und kühlit die erhaltene Lösung mit dem roten Farbstoff der Formel

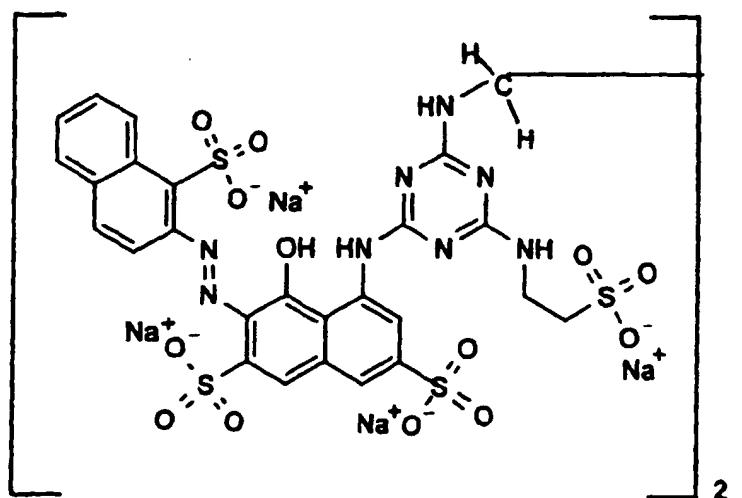
30

35

40

45

2



50

auf Raumtemperatur ab. Diese Farbstofflösung wird anschließend durch Membranfiltration entsalzt und getrocknet.

Ausbeute: 17,7 g rotes Pulver

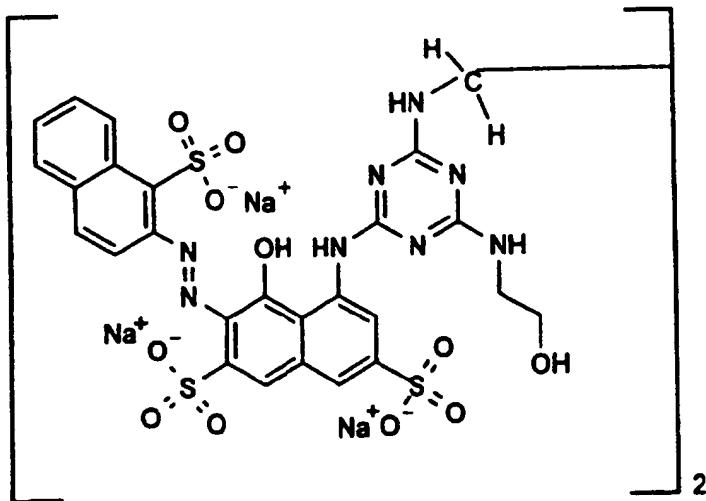
Absorptionsspektrum in Wasser:  $\lambda_{\text{max}} = 522 \text{ nm}$ .

55

Der nach Beispiel 1 erhaltene Säure-Farbstoff eignet sich hervorragend zur Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten für das Ink-Jet-Verfahren, wobei brillante blaustrichig-rote Druckbilder mit sehr guter Wasserechtheit und Lichtechnik erhalten werden.

## Beispiel 2

[0036] Verfährt man nach den Angaben des Beispiels 1, setzt jedoch statt einer Lösung von 3,8 g Taurin in 10 ml Wasser 1,83 g Ethanolamin ein, so erhält man nach Entsalzung der zunächst erhaltenen Farbstofflösung und Sprüh-trocknung 15,9 g eines roten Farbstoffs der Formel



der sich hervorragend zur Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten für das Ink-Jet-Verfahren eignet.

Absorptionsmaximum in Wasser:  $\lambda_{\text{max}}$ : 523 nm.

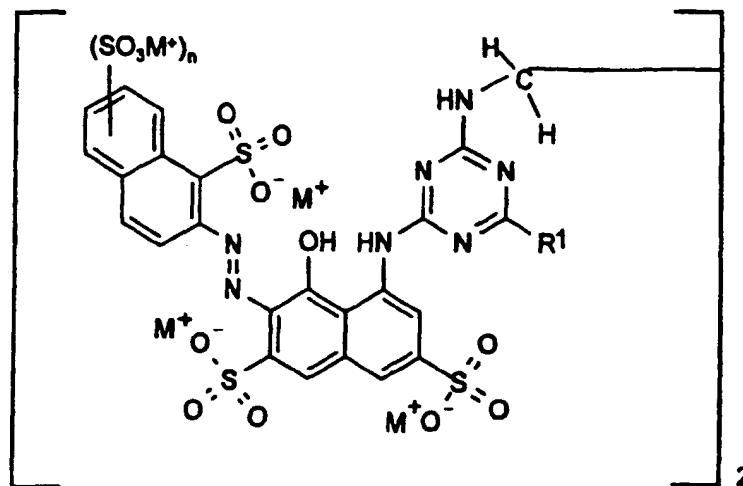
## Beispiel 3

[0037] 1000 g der nach Beispiel 1 erhaltenen Farbstofflösung werden nach der Entsalzung mit 2,0 g eines handelsüblichen Konservierungsmittels, z.B. <sup>®</sup>Mergal K 10 N, versetzt. Man erhält 477 g einer 10 % igen, lagerstabilen Lösung des Farbstoffs, die sich hervorragend zur Herstellung von Tinten für das Ink Jet Verfahren eignet.

## Beispiel 4

[0038] Herstellung von Tinten von 2,5 % Reinfarbstoffgehalt:  
 2,5 g Reinfarbstoff gemäß Beispiel 1 werden unter Rühren bei 25°C in ein Gemisch von 20,0 g Diethyenglykol, 2,5 g N-Methylpyrrolidon, 1,0 g Triethanolamin und 76,4 g Wasser eingetragen und gelöst.

[0039] In der folgenden Tabelle sind weitere erfindungsgemäße Farbstoffe der Formel

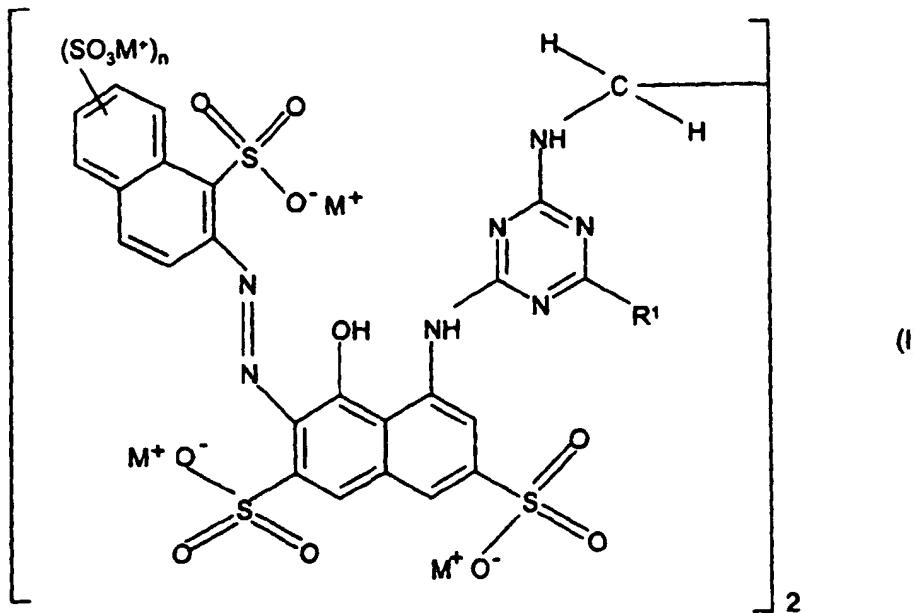


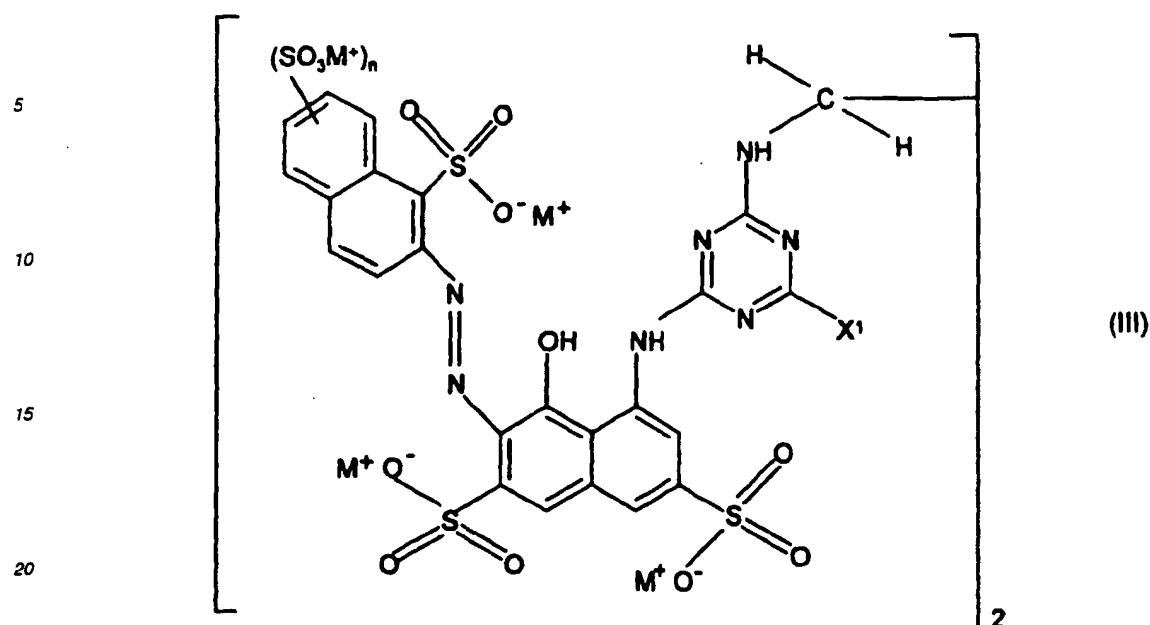
20 genannt wobei in der Tabelle das Absorptionsspektrum in Wasser aufgeführt ist:

Beisp.	R <sup>1</sup>	M <sup>+</sup>	λ <sub>max</sub> (nm)	n
5	SCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	Na	520	0
6	NHCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	Na	522	0
7	SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na	520	0
8	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na	522	0
9	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	Na	523	0
10	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Na	523	0
11	OH	Na	518	0
12	NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	Na	521	1
13	NHCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	Li	520	0
14	NHCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	NH(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	520	0

## Patentansprüche

## 1. Säurefarbstoff der Formel (I)





worin  $X^1$  ein Halogenatom bedeutet, mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel (IV), (V), (VI) und/ oder (VII)

H-A-X-COOM  
(IV)

H-A-X-SO<sub>3</sub>M  
(V)

H-O-R<sup>5</sup>  
(VI)

H-NR<sup>6</sup> R<sup>7</sup>  
(VII)

umsetzt.

7. Verwendung von Säurefarbstoffen der allgemeinen Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zum Färben und Bedrucken von natürlichen oder synthetischen Fasermaterialien, zum Aufzeichnen von Schrift und Bildern auf einem Aufzeichnungsmaterial, zum Färben von Papier oder Zellstoffen in der Masse, oder als Farbmittel für elektrophotographische Toner und für Pulverlacke.
8. Aufzeichnungsflüssigkeit, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem oder mehreren Säurefarbstoffen der Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5.
9. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 8, enthaltend 0,5 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Säurefarbstoffe der Formel (I), 0 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 99,5 Gew.-% Lösungsmittel, Feuchthaltemittel oder eine Kombination davon.
10. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 8, enthaltend 0,5 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Säurefarbstoffe der Formel (I), 35 bis 75 Gew.-% Wasser und 10 bis 50 Gew.-% Lösungsmittel, Feuchthaltemittel oder eine Kombination davon.
11. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 8, enthaltend 0,5 bis 15 Gew.-% eines oder mehrerer Säurefarbstoffe der Formel (I), 0 bis 20 Gew.-% Wasser und 70 bis 99,5 Gew.-% Lösungsmittel, Feuchthaltemittel oder eine Kombination davon.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betitl. Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)		
Y	EP 0 693 538 A (CIBA GEIGY AG) 24. Januar 1996 (1996-01-24) * Seite 3, Zeile 44 - Zeile 45; Ansprüche 11-13, 15-17, 20, 29, 30 * * Seite 5, Zeile 12 - Zeile 13 * * Seite 23, Zeile 50 - Seite 24, Zeile 9 * * Seite 25, Zeile 36 - Zeile 37 *	1-11	C09B43/16 C09D11/02 //D06P5/00, D21H21/28, G03G9/09, C09G5/03		
Y	EP 0 866 105 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 23. September 1998 (1998-09-23) * Verbindungen 49, 50; Ansprüche *	1-11			
Y	GB 2 166 147 A (RICOH KK) 30. April 1986 (1986-04-30) * Seite 4, Verbindung 12; Ansprüche *	1-11			
A,D	DE 196 07 851 A (BAYER AG) 4. September 1997 (1997-09-04) * Seite 34, Zeile 61 - Zeile 63; Ansprüche; Beispiele 290, 296; Tabelle 2 *	1-11			
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.7)		
			C09B C09D		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	8. Juni 2000	Ginoux, C			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze				
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist				
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
O : nichtauchamtliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument				
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 4746

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

08-06-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0693538	A	24-01-1996	BR	9502861 A	04-06-1996
			CN	1133323 A	16-10-1996
			JP	8003469 A	09-01-1996
			US	5631352 A	20-05-1997
EP 0866105	A	23-09-1998	JP	11158429 A	15-06-1999
			US	5993525 A	30-11-1999
GB 2166147	A	30-04-1986	JP	1849236 C	07-06-1994
			JP	5064190 B	14-09-1993
			JP	61101574 A	20-05-1986
			DE	3537724 A	24-04-1986
			US	4737190 A	12-04-1988
DE 19607851	A	04-09-1997	KEINE		